

DISS. ETH NO. 19224

# Surface-chemical gradients and patterns on metal oxide substrates

*A dissertation submitted to the*

ETH ZURICH

*for the degree of*

Doctor of Sciences

(Dr. sc. ETH Zürich)

*presented by*

Mathias Rodenstein

Dipl. Physiker TU Dresden

born December 15, 1980

Citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. N. D. Spencer, examiner

Prof. Dr. G. Leggett, co-examiner

Dr. S. G. P. Tosatti, co-examiner

Dr. S. Zürcher, co-examiner

2010

Oberflächenchemische Gradienten sind Oberflächen, deren Funktionalität sich graduell entlang einer räumlichen Richtung ändert. Sie finden unter anderem Anwendung in Biomedizin, Tribologie und Oberflächenpolymerchemie. Auf der einen Seite können sie eine treibende Kraft für physiochemische oder biologische Prozesse präsentieren, zum Beispiel für die Bewegung von Flüssigkeiten oder Zellen. Auf der anderen Seite stellen sie eine Kombination von individuellen Oberflächen mit Varietät in Eigenschaften dar. Sie können somit benutzt werden, Phänomene wie Haptotaxis oder Chemotaxis zu studieren oder den Durchsatz durch das Parallelrastern von Oberflächen drastisch zu erhöhen. Dies kann kosteneffektiv und experimentell optimierend sein, da methodische Fehler reduziert werden.

Im Kontrast zu Oberflächengradienten können Oberflächenmuster dazu benutzt werden, um die Interaktion zweier System an ihrer Grenzschicht explizit zu kontrollieren, beispielsweise die Haftung oder die Beweglichkeit von Zellen an einer Oberfläche. Die Herstellung solcher Muster kann also dazu dienen, 2D-Beschränkungen oder spezifische Haftpunkte zu kreieren, die für Zell- oder Bakterienstudien genutzt werden können. Das Ziel dieser Arbeit war es, neue selbstordnende Chemien als valide Systeme für Oberflächengradienten zu etablieren, im Speziellen solche, die auf Catecholen und Phosphaten basieren. Dies sollte durch die Erweiterung einer simplen Zweistufen-Eintauch-Methode, basierend auf molekularer Adsorption und Ersatz, geleistet werden. Gradienten in Oberflächenbedeckung mit Perfluoroalkylen und Alkylen mit unterschiedlichen  $\omega$ -Funktionalitäten wurden benutzt, um Gradienten in freier Oberflächenenergie und damit Hydrophobizität zu erzeugen. Desweiteren wurde das Herunterskalieren der räumlichen Größenordnung der Gradienten durch direkte Photolithographie erreicht. Diese wurde auch genutzt, um Muster in Oberflächenfunktionalität zu erzeugen. Beide Teile der Arbeit waren auf Metalloxide (Titanat und Niobat im speziellem) ausgerichtet, welche eine Großzahl von Anwendungen beispielsweise in Biomedizin, Solarenergieumwandlung, und Halbleiterindustrie haben. Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Kontaktwinkelmessungen, winkelabhängige spektroskopische Ellipsometrie und Fluoreszenzmikroskopie wurden zur Oberflächencharakterisierung verwendet.

Der erste Teile der Arbeit konzentrierte sich auf die Charakterisierung homogen funktionalisierter Oberflächen. Durch die Kontrolle von Lösungskonzentrationen und Adsorptionszeiten wurden Adsorptionskinetiken ermittelt und dazu genutzt,

spezifische Eintauchprogramme zu erstellen. Diese wurden für die Herstellung von zentimeterlangen auf Alkyl-Phosphaten und Catecholen basierenden Oberflächengradienten benutzt. Im zweiten Teil wurden die Degradationskinetiken von Oberflächenschichten von PLL-*g*-PEG und PLL-*g*-PMOXA auf Titan- und Niobiumoxid unter photokatalytisch induzierter UV-Degradation ermittelt. Diese Methode wurde angewendet, um Strukturen und Gradienten in Proteinresistenz auf Millimeter- und Mikrometerskalen zu fabrizieren. Erste Applikationen wurden für Experimente im Bereich Zelladhäsion und -proliferation gefunden, welche genutzt wurden, um Vergleichsstudien zwischen PLL-*g*-PEG and PLL-*g*-PMOXA als Antifoulingpolymere zu erstellen.

---

Surface-chemical gradients are surfaces whose functionality changes gradually along a spatial direction. They find applications in biomedicine, tribology, and surface-polymer chemistry, amongst other fields. On the one hand, they can present a driving force for physiochemical or biological processes, for example the motion of liquids or cells. On the other hand, they pose the combination of individual surfaces with a variety of properties. They can thus be used to study phenomena such as haptotaxis and chemotaxis or highly increase experimental throughput by allowing surfaces to be screened for different properties in parallel. This can be cost-effective and experimentally optimizing by reducing the potential for methodological errors. In contrast to surface-chemical gradients, distinct surface-chemical patterns can be used to explicitly restrict or control interactions between two systems at their 2D interface, for example the attachment and motility of cells on a surface. The fabrication of such patterns can thus be used to create 2D confinements or specific attachment sites which can be used to study cell and bacterial adhesion and proliferation behaviors.

The aim of this thesis was to establish certain self-assembly chemistries, in particular those based on phosphates or catechols, as valid systems for the fabrication of surface-chemical gradients. This was to be achieved by extending the applicability of a two-step immersion method based on controlled molecular adsorption and replacement. Surface-coverage gradients in alkyl and perfluoro-alkyl with different  $\omega$ -functionality were used to yield gradients in free surface energy and thus hydrophobicity. Furthermore, the downscaling of gradients' length-scales was achieved by investigating and utilizing direct photocatalytically assisted photolithography which was also used to generate patterns in surface functionality. Both parts of the work were focused on metal oxide substrates (titanium dioxide and niobium pentoxide in particular), which have a plethora of applications in biomedicine, solar energy conversion, and the semiconductor industry, for example. X-ray photoelectron spectroscopy, contact-angle measurements, variable-angle spectroscopic ellipsometry, and fluorescence microscopy were used to characterize and analyze the surface-chemical gradients and patterns.

The first part of the thesis focused on the characterization of homogeneously functionalized surfaces. By controlling solution concentration and substrate immersion times, adsorption kinetics were established and used to design appropriate gradual

immersion program resulting in the fabrication of cm-long phosphate- and catechol-based surface-chemical gradients on metal oxide surfaces. In a second part, the degradation kinetics of adlayers of PLL-*g*-PEG and PLL-*g*-PMOXA on titanium and niobium oxide substrates by photocatalytically assisted UV degradation were established and used to fabricate both surface-functional patterns and gradients of protein resistance on millimeter and micrometer scales.

First applications of so-generated surfaces were found with the study of cell adhesion and proliferation on modified metal oxide substrates leading to comparative studies between PLL-*g*-PEG and PLL-*g*-PMOXA as antifouling polymers.